

主成分分析法构建循环卤煮牛肉挥发性 风味强度评价模型

Construction of evaluation model of volatile flavor intensity of cyclic stewed beef based on principal component analysis

孟祥忍^{1,2,3}高子武¹王恒鹏^{1,2,3}屠明亮¹MENG Xiang-ren^{1,2,3}GAO Zi-wu¹WANG Heng-peng^{1,2,3}TU Ming-liang¹吴丹璇¹高苏敏¹刘宗振¹WU Dan-xuan¹ GAO Su-min¹ LIU Zong-zhen¹

(1. 扬州大学旅游烹饪学院, 江苏 扬州 225127; 2. 江苏省淮扬菜产业化工程中心,

江苏 扬州 225127; 3. 中餐非遗技艺传承文化和旅游部重点实验室, 江苏 扬州 225127)

(1. College of Tourism and Cooking, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225127, China;

2. Huaiyang Cuisine Industrialization Engineering Center, Yangzhou, Jiangsu 225127, China;

3. Laboratory of Chinese Cuisine Intangible Cultural Heritage Technology Inheritance, Ministry
of Culture and Tourism, Yangzhou, Jiangsu 225127, China)

摘要:目的: 评判不同循环卤煮次数牛肉之间特征性风味强度的差异。方法: 采用固相微萃取—气相色谱—质谱联用技术测定循环卤煮牛肉中的挥发性风味物质, 依据相对气味活性值筛选出对其具有重要贡献的关键性风味物质。采用主成分分析法对循环卤煮牛肉具有贡献的风味物质进行分析, 建立循环卤煮牛肉的风味强度评价模型, 并结合感官评价对循环卤煮牛肉进行综合评价。结果: 7 个关键性风味物质分别为正己醛、十一醛、壬醛、正己醇、3-甲基戊烷、桉叶油醇及茴香脑。主成分分析法得出的第 1~3 主成分贡献率分别为 52.40%, 25.64%, 12.95%, 累计贡献率为 90.98%, 可代表循环卤煮牛肉中挥发性风味物质的主要信息。模型特征性风味强度评价结果与感官评分相关系数为 0.90 ($P < 0.05$), 一致性良好。结论: 该模型可应用于循环卤煮牛肉的风味评价。

关键词: 主成分分析法; 牛肉; 循环卤煮; 特征性风味物质; 评价模型

Abstract: Objective: In order to evaluate the difference of characteristic flavor intensity between different times of cyclic stewed beef. **Methods:** The volatile flavor compounds in circulating stewed beef were determined by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS), and the key flavors with important contribution were screened out according to the relative odor activity value. The flavor substances contributed by circulating stewed beef were analyzed by principal component analysis, the flavor intensity evaluation model of cyclic stewed beef was established, and the comprehensive evaluation of cyclic stewed beef was carried out combined with sensory evaluation. **Results:** The seven key flavourings were n-hexanal, undecanal, nonanal, n-hexanol, 3-methylpentane, cineole and anethole. The results showed that the contribution rates of the first to third principal components obtained by principal component analysis were 52.40%, 25.64% and 12.95% respectively, and the cumulative contribution rate was 90.98%, which could represent the main information of volatile flavor substances in cyclic stewed beef. The correlation coefficient between the characteristic flavor intensity of the model and the sensory score was 0.90 ($P < 0.05$). **Conclusion:** The model can be applied to the flavor evaluation of cyclic stewed beef.

Keywords: principal component analysis; beef; recycling brine cooking; characteristic flavor substances; evaluation model

基金项目: 江苏省社会科学基金项目 (编号: 17GLD021); 中国营养学会—百胜餐饮健康基金项目 (编号: CNS-YUM2020A17); 扬州市“绿扬金凤计划”领军人才资助项目

作者简介: 孟祥忍 (1976—), 男, 扬州大学教授, 博士。

E-mail: xrmeng@yzu.edu.cn

收稿日期: 2021-11-04 **改回日期:** 2022-02-03

酱卤牛肉是中国传统肉制品的重要代表,深受人们的喜爱,而“老卤”的使用是其风味独特的重要原因之一。一般来说,至少循环煮制 20 次的卤汤称“老卤”^[1],含有丰富的游离氨基酸、核苷酸等滋味物质^[2],赋予了牛肉醇厚的滋味,进而形成独特的风味。老卤中风味物质种类繁多且复杂,对其综合分析较为困难。臧明伍等^[3]利用 SPME-GC-O-MS 技术分别对清真酱牛肉在预煮、煮制 1 h、煮制完成及浸泡冷却 4 个加工阶段的风味物质进行测定,认为以醚、醛类为主体风味物质。李素等^[4]使用吹扫捕集-热脱附-气相色谱-质谱联用法探究了卤汤牛肉在贮藏期内挥发性风味物质的变化规律,并确定了壬醛、对茴香醛和辛酸为卤汤牛肉的主体风味物质。李娟等^[5]采用气相色谱-质谱联用法探究了北京老字号酱牛肉风味物质的组成与贡献,确定了桉叶油醇、芳樟醇、草蒿脑、壬醛、茴香脑 5 种特征性风味物质。

目前,酱卤肉制品风味强度的评判多根据感官指标,但感官评定具有较强的主观性。主成分分析法可以根据各指标的相关性和变异程度来确定权重^[6],可以减少主观确定各指标权重的弊端,是一种客观的评价方法,被广泛应用于盐水鹅^[7]、羊肉^[8]、茶叶^[9]等食品的风味评价中。国内外有关卤牛肉的研究多集中于单次卤煮过程中品质变化和不同阶段工艺的优化,而关于循环卤煮牛肉特征性风味物质的研究尚未见报道。研究拟采用固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术定性定量分析循环卤煮牛肉的风味物质,结合相对气味活度值(ROAV)筛选其关键性风味物质,并采用主成分分析法建立循环卤煮牛肉特征性风味强度的评价模型,旨在为后期更客观评价其特征性风味提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲁西黄牛金钱腱:饲养条件一致,12 月龄,宰后成熟 72 h,平均体重(500±10) kg,山东华胜清真肉类有限公司;

食用盐、香辛料、黄酒等:食品级,市售。

1.2 仪器与设备

电子天平:FA2104 型,万特衡器电器有限公司;

电磁炉:GC-20XCAa 型,广东格力电器股份有限公司;

气相色谱仪:TraceISQII 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

石英毛细管柱:DB-Wax 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 循环卤煮工艺流程 参照唐春红等^[2]的方法适当

修改。

(1) 卤汤:相对于肉重计算,350.00%的纯净水中加入 1.00%盐、1.50%生抽、1.00%老抽、4.00%料酒、1.00%葱、1.00%姜、0.15%八角、0.07%山奈、0.03%小茴香、0.07%香叶、0.06%草果、0.03%甘草、0.15%桂皮、0.01%丁香,煮沸保持 10 min 后将香料捞出,即配成卤汤。

(2) 循环卤制:将牛腱肉修整后去除表面筋膜与脂肪,重量控制在(400±5) g,按牛肉质量计算,3.00%盐均匀涂抹于牛腱肉表面,0~4℃静置腌制 24 h,冷水入锅进行焯水,沸腾保持 5 min 后捞出清洗冷却,加入煮沸的卤汤中,并在微沸状态下(电磁炉加热功率 500 W)卤制 60 min,取出牛腱肉。每次卤煮结束后将卤汤冷却过筛,去除表面油脂及碎渣,称重后按比例补充水分以及调味料再次煮沸,按 $m_{\text{牛腱肉}}:m_{\text{水}}$ 为 1.0:3.5 加入新牛腱肉,重复操作完成不同卤煮次数的卤牛肉。

1.3.2 样品处理 每次卤煮结束后,卤牛肉冷却至室温。每个卤煮循环取样 1 次,选取 5 个具有代表性的取样点进行数据分析,取样点分别为第 1、5、10、15、20 次,依次标记为 L1、L5、L10、L15、L20。

1.3.3 挥发性风味物质测定 参照 Zhou 等^[10]的方法并适当修改。萃取头老化温度 250℃;老化时间 1 h。称取 3 g 卤牛肉样品切碎后放入顶空萃取瓶(20 mL),置于恒温水浴锅中,将萃取头插入至萃取瓶中,55℃水浴 40 min。色谱条件:色谱柱为 DB-Wax(30 mm×0.25 mm×0.25 μm),检测器温度 250℃,载气为氦气,流速 1.5 mL/min。起始柱温 40℃保持 3 min,以 5℃/min 升温至 150℃,保持 1 min,以 15℃/min 升温至 180℃,以 10℃/min 升温至 250℃,保持 5 min。质谱条件:离子源温度 230℃,电离方式 EI⁺,电子能量 70 eV,扫描质量范围 30~550(m/z)。采用保留指数定性,挥发性风味物质含量通过面积归一法以峰面积百分比含量表示。

1.3.4 风味评价 参照刘登勇等^[11]的方法,按式(1)计算相对气味活度值(ROAV)。

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{\text{MAX}}} \times \frac{T_{\text{MAX}}}{T_i} \times 100, \quad (1)$$

式中:

$ROAV_i$ ——相对气味活度值;

C_i ——挥发性物质的相对百分比含量,%;

T_i ——挥发性物质的感觉阈值,μg/kg;

C_{MAX} ——所有风味物质中最大的相对百分比含量,%;

T_{MAX} ——所有风味物质中最大的感觉阈值,μg/kg。

1.3.5 感官评定 确定 12 名感官评价员(6 男 6 女),均为食品学院师生。分别称取卤肉样品 5 g,随机放在已编

号的感官杯中,将样品水浴加热至 $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。评分标准:90~100分为强烈卤牛肉风味;80~89分为卤牛肉风味明显;70~79分为中等强度卤牛肉风味;60~69分为轻微卤牛肉风味;0~59分为几乎无卤牛肉香味。

1.3.6 数据处理 利用 SPSS 22.0 及 SIMCA 14.1 进行主成分分析及绘制载荷图, α 为 0.05。

2 结果与分析

2.1 循环卤煮牛肉中挥发性风味物质分析

由表 1 可知,卤牛肉中共检出 64 种挥发性风味物质,其中醛类 5 种、醇类 25 种、酮类 7 种、酸类 4 种、烃类 4 种、酯类 9 种、其他类 10 种,且醛、醇类物质占比较大。第 1,5,10,15,20 次卤汤制作的卤牛肉分别检出 33,28,

31,24,30 种挥发性风味物质,峰面积占比分别为 85.98%,87.72%,94.75%,95.04%,96.37%。随着卤煮次数的增加,卤牛肉的挥发性风味含量逐渐增加,主要是因为卤煮过程中牛肉蛋白水解和脂肪氧化^[12],导致游离脂肪酸和游离氨基酸等部分风味前体物增加,从而转化为风味物质,赋予了牛肉更加丰富的风味。

醛类物质阈值较低,具有脂肪香气,主要来源于脂肪氧化和氨基酸 Strecker 反应^[13],对卤牛肉风味的贡献较大。循环卤煮牛肉中醛类物质相对含量最高,第 1~20 次卤汤制作的卤牛肉中其相对含量从 43.29%增加至 63.63%。这可能是由于肉中的不饱和脂肪酸和脂肪发生氧化降解并融入了卤汤中^[14]。循环卤煮牛肉中壬醛和正

表 1 牛肉循环卤煮过程中挥发性风味物质的相对含量和 ROAV 值[†]

Table 1 Analysis results of volatile flavor compounds and corresponding ROAV in the process of cyclic stewed beef

种类	物质名称	保留时间/min	阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	相对含量/%					ROAV				
				L1	L5	L10	L15	L20	L1	L5	L10	L15	L20
醛类	正己醛	23.53	4.5	36.06	18.95	50.62	60.19	57.90	7.39	3.82	5.95	7.47	5.15
	十一醛	20.87	5	1.39	0.03	1.32	1.64	1.42	0.26	0.01	0.14	0.18	0.11
	壬醛	23.90	1	1.94	8.74	1.84	1.30	2.89	1.79	7.93	0.97	0.73	1.16
	苯甲醛	23.64	0.35	3.67	2.82	2.31	1.55	1.28	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	视黄醛	27.71		0.23	0.12	0.00	0.00	0.14	—	—	—	—	—
	反式-2-己烯-1-醇	39.24	0.787	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	1.64	0.00	0.00	0.00	0.00
	2,5,8,11,14-五氧杂-16-十六烷醇	20.61		2.24	8.04	3.11	3.16	1.62	—	—	—	—	—
醇类	正己醇	23.45	250	0.69	0.60	4.07	0.53	1.17	1.14	0.97	3.85	0.53	0.84
	正辛醇	34.04	110	0.24	0.00	0.00	0.00	0.23	0.32	0.00	0.00	0.00	0.13
	十三醇	18.14		0.00	0.00	0.14	0.00	0.12	—	—	—	—	—
	3,6,9,12-四氧杂十六烷-1-醇	22.05		0.26	0.20	0.07	0.00	0.86	—	—	—	—	—
	乙醇	22.36	950	16.09	18.30	2.90	7.11	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
	正戊醇	28.12	0.15	0.96	0.00	2.86	1.58	0.00	5.90	0.00	10.09	5.88	0.00
	4-萜烯醇	34.70	1.2	0.75	0.36	0.06	0.00	0.10	0.58	0.27	0.03	0.00	0.03
	芳樟醇	28.72	6	0.65	0.08	0.07	0.04	0.28	0.10	0.01	0.01	0.00	0.02
	环戊醇	26.08	0.125	0.64	0.00	0.59	1.48	4.64	4.72	0.00	2.50	6.61	14.85
	1-十四醇	24.21	5	0.04	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	桉叶油醇	19.50	0.005 08	0.00	0.56	0.96	0.91	1.27	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2-茨醇	24.91	0.18	0.00	0.85	0.00	0.00	0.00	0.00	4.28	0.00	0.00	0.00
	1-戊醇	23.77	3	0.00	0.79	0.00	0.00	1.22	0.00	0.24	0.00	0.00	0.16
	1-辛烯-3-醇	18.02	0.01	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	39.01	0.00	0.00	0.00
	6-甲基-1-庚醇	20.75		0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	3-呋喃甲醇	29.44		0.00	0.17	0.06	0.07	0.07	—	—	—	—	—
	顺-2-戊烯醇	32.16	0.72	0.00	0.00	4.10	0.00	0.00	0.00	0.00	3.01	0.00	0.00
	(S)-(+) -1,2-丙二醇	26.68		0.00	0.00	2.78	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	9-四烯-1-醇	31.50		0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	—	—	—	—	—

续表 1

种类	物质名称	保留时 间/min	阈值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	相对含量/%					ROAV				
				L1	L5	L10	L15	L20	L1	L5	L10	L15	L20
醇类	十一醇	21.95	12.5	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	反式-2-己烯醇	23.32	5	0.00	0.00	0.00	1.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
	异辛醇	25.17	110	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	(S)-1,2-丙二醇	36.89		0.00	0.00	0.00	0.00	2.29	—	—	—	—	—
	3,5-二甲基环己酮	42.52		0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
酮类	4-甲基-2-己酮	41.49	0.000 81	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	22.78	0.00	26.13	0.00	0.00
	3-羟基-2-丁酮	17.82	8.8	0.00	2.87	0.57	3.51	0.41	0.00	0.30	0.03	0.22	0.02
	甲基庚烯酮	19.23	1	0.00	1.87	0.00	0.00	0.00	0.00	1.70	0.00	0.00	0.00
	二甲基-三辛酮	32.51		0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	羟基丙酮	42.25	10	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
脂类	4-甲基-2-六酮	42.99	0.7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
	3-甲基苯酚甲酯	29.69	31	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
	羟基十一烷酸内酯	34.40		0.08	0.06	0.25	0.24	0.11	—	—	—	—	—
	(Z)-油酸甲酯	37.00		0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	乙二醇二乙酸酯	38.06	1.8	0.34	0.00	0.29	0.41	0.00	0.17	0.00	0.09	0.13	0.00
	硬酯酸甲酯	44.18		0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	棕榈酸甲酯	19.11	2	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
	1-甲基丙基酯	31.24		0.00	0.09	0.00	0.00	0.69	—	—	—	—	—
	2'-己基-1,1'-双环丙基-2-辛酸甲酯	41.60		0.00	0.72	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	异硫氰酸苯酯	41.73	2.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
	10-十一烯酸	44.67	2.3	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	反式 2-己烯基己酸	17.86	3.13	5.17	0.00	7.95	3.81	8.01	1.52	0.00	1.34	0.68	1.02
	酸类 乙磺酸	29.21		0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	—	—	—	—	—
	N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸	37.41		0.00	0.00	0.41	0.00	0.52	—	—	—	—	—
烃类	正丁烷	37.97	2 800	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3-甲基戊烷	40.13	31	3.63	0.21	5.75	5.01	6.92	0.11	0.01	0.10	0.09	0.09
	异松油烯	40.44	0.2	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00
	正己烷	41.89	1.5	0.00	16.99	0.00	0.00	0.00	0.00	10.27	0.00	0.00	0.00
	洋地黄毒苷	42.74		0.76	0.00	0.85	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	2,6-二叔丁基苯醌	43.84		0.16	0.00	0.10	0.10	0.52	—	—	—	—	—
	辛基缩水甘油醚	20.37		0.05	0.37	0.06	0.02	0.07	—	—	—	—	—
	环十五(烷)酰	26.35		0.10	0.00	0.16	0.00	0.13	—	—	—	—	—
	茴香脑	32.40	0.05	5.42	0.00	0.00	0.00	0.82	100.00	0.00	0.00	0.00	6.56
	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	32.72	0.1	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00	0.00	0.00
	洋地黄毒甙	38.39		0.00	1.04	0.00	0.39	0.32	—	—	—	—	—
	2-甲氧-3-(2-丙烯-1-基)-苯酚	38.53		0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
	2,6-二叔丁基对甲酚	40.38	1	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00
	蔗糖	41.21		0.00	0.20	0.00	0.23	0.20	—	—	—	—	—

† 字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

己醛的产生主要源于油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸的氧化^[15],其中正己醛所占峰面积最大,呈青草和清新味,能增加味感^[16],在循环卤煮次数增加的过程中,其含量呈先下降后上升的趋势,在卤煮第10次时趋于平缓。壬醛在各卤牛肉中均有检出,呈玫瑰香、柑橘香等香型^[17]。醇类物质主要来源于不饱和脂肪酸氧化和醛类的还原^[17]。在卤汤循环卤制过程中,峰面积占比第二的物质是醇类物质。卤煮第20次卤汤制作的卤牛肉中的醇类含量低于卤煮第1次的。其中芳樟醇主要来源于卤水中添加的香辛料,乙醇主要来源于料酒,循环卤煮过程中这两种醇含量降低,可能是发生了挥发、氧化和脂化反应。酮类物质阈值较高,主要来自于美拉德反应和不饱和脂肪酸热氧化,对卤牛肉风味贡献较小^[17-18]。循环卤煮过程中,峰面积占比最少的为酮类物质,仅为2.21%。酯类化合物阈值较低,主要由醇类与酸类的酯化反应产生,可赋予肉制品酯香味、甜味和果味^[18]。第1~20次卤汤制作的卤牛肉中酯类物质相对含量从2.18%降低至0.86%,主要是在循环卤煮过程中,酯类物质发生降解,而降解产生的化合物与美拉德中间产物等反应,进而生成其他类化合物所致^[19]。烃类物质阈值较高,其形成主要来源于脂肪氧化^[20]。在反复卤煮过程中烃类物质含量逐渐升高,是因为卤牛肉中的脂肪酸发生氧化,卤牛肉中的烃类物质逐渐被卤汤吸收,而后随着循环卤煮次数的增加卤汤中的

烃类物质逐渐浸入到牛肉中,进而使卤牛肉中的烃类含量逐渐上升。

由表1可知,5组卤牛肉中有5种风味物质均被检出,分别为正己醛、十一醛、壬醛、正己醇和3-甲基戊烷。其中正己醛在卤牛肉中检出含量较高且ROAV值均大于1.00,为卤牛肉的关键挥发性风味物质,与邵俊锋等^[21]、谢伟等^[22]的结论一致。十一醛、壬醛、正己醇和3-甲基戊烷的ROAV值为0.10~1.00,表明其对卤牛肉的整体风味具有修饰作用。桉叶油醇的ROAV值分别在L5、L10、L15和L20中最大,茴香脑ROAV值在L1中最大,这两类物质可能与卤水中添加的香辛料有关^[22-23],能促进卤牛肉风味的形成。

2.2 循环卤煮牛肉特征性风味的主成分分析

将5组卤牛肉样品中检出的27种特征风味物质(ROAV $\geq$ 0.10)构成5 $\times$ 27的矩阵,进行主成分分析,得到相关矩阵的特征值及累计贡献率。根据特征值大于1和累计贡献率达到85.00%以上的原则确定主成分个数^[23]。由图1和表2可知,前3个主成分的方差贡献率分别为52.40%,25.64%,12.95%,累计方差贡献率为90.98%,且特征值均大于1,表明前3个主成分能解释循环卤煮牛肉中特征风味的大部分信息,能够代表循环卤煮牛肉特征性风味物质的基本信息。

由表3和图1可知,第1主成分的贡献率最大的是

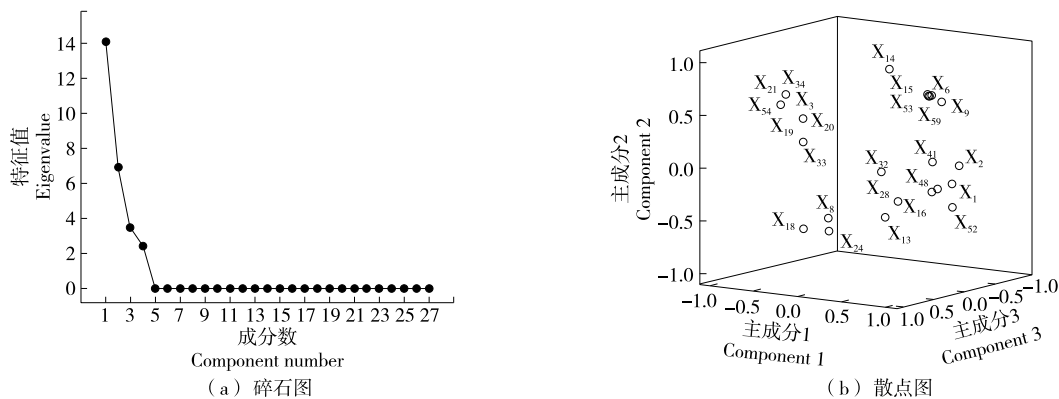


图1 主成分分析碎石图和散点图

Figure 1 Principal component analysis macadam and scatter

表2 相关矩阵的特征值和累计贡献率

Table 2 Eigenvalues and cumulative contribution rate of correlation matrix

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	14.15	52.40	52.40
2	6.92	25.64	78.04
3	3.50	12.95	90.98

X₂(十一醛),其对应的特征值为0.96,第1主成分与X₁、X₂、X₆、X₉、X₁₃、X₁₅、X₃₂、X₄₁、X₄₈、X₅₂、X₅₃、X₅₉、X₆₀呈正相关,与X₃、X₁₈、X₁₉、X₂₀、X₂₁、X₃₃、X₃₄、X₅₄、X₆₃呈负相关。芳樟醇、异松油烯、茴香脑、4-丙烯基-2-甲氧基苯酚等来源于香料,正己醛、十一醛、反式-2-己烯-1-醇、正辛醇、反式-2-己烯基己酸等来源于酯类物质的分解。第2主成分的贡献率最大的是X₁₄(4-萜烯醇),其对应的特征值为0.94,主要反映X₆、X₉、X₁₄、X₁₅、X₁₈、X₅₃、X₆₀的变异

表 3 主成分的特征向量
Table 3 Eigenvectors of principal components

变量	物质	主成分			变量	物质	主成分		
		F_1	F_2	F_3			F_1	F_2	F_3
X_1	正己醛	0.85	-0.14	-0.19	X_{24}	顺-2-戊烯醇	0.17	-0.51	0.83
X_2	十一醛	0.97	0.05	-0.13	X_{28}	反式-2-己烯醇	0.03	-0.43	-0.47
X_3	壬醛	-0.78	0.59	0.19	X_{32}	4-甲基-2-己酮	0.68	0.09	0.72
X_6	反式-2-己烯-1-醇	0.71	0.70	-0.00	X_{33}	3-羟基-2-丁酮	-0.79	0.10	-0.11
X_8	正己醇	0.20	-0.38	0.89	X_{34}	甲基庚烯酮	-0.85	0.49	0.16
X_9	正辛醇	0.70	0.62	-0.23	X_{41}	乙二醇二乙酸酯	0.82	0.10	0.08
X_{13}	正戊醇	0.62	-0.37	0.58	X_{48}	反式 2-己烯基己酸	0.94	-0.12	0.18
X_{14}	4-萜烯醇	0.34	0.94	0.11	X_{52}	3-甲基戊烷	0.93	-0.34	-0.07
X_{15}	芳樟醇	0.69	0.71	-0.01	X_{53}	异松油烯	0.71	0.70	-0.00
X_{16}	环戊醇	0.24	-0.36	-0.73	X_{54}	正己烷	-0.85	0.49	0.19
X_{18}	桉叶油醇	-0.71	-0.70	0.00	X_{59}	茴香脑	0.72	0.70	-0.04
X_{19}	2-茨醇	-0.85	0.49	0.19	X_{60}	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	0.71	0.70	-0.00
X_{20}	1-戊醇	-0.84	0.31	-0.17	X_{63}	2,6-二叔丁基对甲酚	-0.85	0.49	0.19
X_{21}	1-辛烯-3-醇	-0.85	0.49	0.19					

信息。4-萜烯醇存在于豆蔻中,4-丙烯基-2-甲氧基苯酚存在于丁香中,其余大部分物质也来源于香辛料,表明第 2 主成分代表了牛肉中香料的风味。第 3 主成分的贡献率最大的是 X_8 (正己醇),其对应的特征值为 0.89,主要反映 X_8 、 X_{16} 、 X_{24} 、 X_{32} 的变异信息,这些醇酮类物质主要由酯类物质降解、氧化而来^[18]。各主成分的方程式分别为:

$$F_1=0.85X_1+0.96X_2-0.78X_3+\cdots+0.72X_{59}+0.71X_{60}-0.85X_{63}, \tag{2}$$

$$F_2=-0.14X_1+0.05X_2+0.59X_3+\cdots+0.70X_{59}+0.70X_{60}+0.49X_{63}, \tag{3}$$

$$F_3=-0.19X_1-0.13X_2+0.190X_3+\cdots-0.04X_{59}-0.00X_{60}+0.19X_{63}。 \tag{4}$$

由于前 3 个主成分反映了原来指标信息的 90.98%,且原来多个指标较为复杂,故可用这 3 个新综合指标进行分析。选择不同特征的方差贡献率 $\beta_i(i=1,2,\cdots,k)$ 为加权系数^[23],利用综合评价函数 $F=(\beta_1F_1+\beta_2F_2+\cdots+\beta_kF_k)/0.91$ 建立卤牛肉特征性风味评价模型:

$$F=(0.52F_1+0.26F_2+0.13F_3)/0.91。 \tag{5}$$

根据式(5)计算不同循环卤煮牛肉样品特征性风味评价得分,并依据评分大小对循环卤煮牛肉样品特征性风味强度进行评定,结果见表 4。由表 4 可知,L1 的 F 值最小为-0.79,L20 的 F 值最高为 0.48。

由图 2 可知,各样品组的第 1 主成分得分相差较小,L5 和 L10 位置靠近,说明其挥发性风味成分相似,第 5 次和第 10 次卤汤制作的卤牛肉中挥发性风味物质变化

缓慢,香味成分逐渐趋于稳定。L1、L5、L10 位于主成分 2 的负值区域,L15、L20 位于正值区域,5 组循环卤煮牛肉被主成分 2 明显区分开来,表明卤汤的卤煮次数对卤牛肉风味的影响较大。

2.3 循环卤煮牛肉特征性风味强度感官评分

由表 5 可知,卤汤循环卤煮的次数对牛肉的特征风味强度有较大影响,随着循环卤煮次数的增加,牛肉的特征风味强度评分上升。其中,循环卤煮第 20 次的牛肉特征风味最强,但其评分与循环卤煮第 15 次的较为接近,因此可以推断卤汤循环卤煮次数达到第 15 次时,卤牛肉特征风味已趋于稳定,后续试验可在循环第 15 次的条件下继续改进。在循环卤煮牛肉特征性风味强度感官评分中,特征风味最强的为 L20,最低的为 L1,与模型评价的结果相似。

表 4 循环卤煮牛肉特征性风味强度评分

Table 4 Characteristic cycle spiced boiled beef flavor intensity grading

组别	主成分得分			
	F_1	F_2	F_3	F
L1	-1.21	-0.39	0.12	-0.79
L5	-0.58	-0.71	-0.11	-0.55
L10	-0.59	-0.76	-0.02	-0.56
L15	1.03	0.72	0.13	0.37
L20	0.39	0.76	0.28	0.48

2.4 牛肉循环卤煮过程中特征性风味主成分评分与感官评分的相关性分析

由表 6 可知,感官评分与 F 值之间的相关系数高达 0.90,具有显著相关性($P<0.05$),且二者排序均与模型相等,表明特征风味强度模型与感官评价法具有良好的—致性,表明采用主成分分析法初步构建牛肉特征性风味强度评价模型较为可靠和适用。

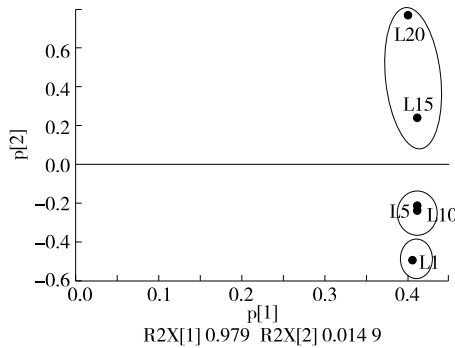


图 2 循环卤煮牛肉特征性风味主成分得分图

Figure 2 Principal component score map of characteristic Flavor of circulating boiled Beef

表 5 循环卤煮牛肉特征性风味强度感官评价[†]

Table 5 Cycle characteristic spiced boiled beef flavor intensity sensory evaluation results

组别	特征性风味强度感官评分	排序
L1	78.94±2.18 ^d	5
L5	84.35±1.55 ^c	4
L10	86.54±2.79 ^b	3
L15	89.51±1.17 ^{ab}	2
L20	92.71±2.14 ^a	1

[†] 字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

表 6 循环卤煮牛肉感官评分与 F 值的 Pearson 相关性分析[†]

Table 6 Pearson correlation analysis between sensory score and F value of circulating boiled beef

组别	感官评分	F 值
L1	78.94±2.18 ^d	-0.79
L5	84.35±1.55 ^c	-0.55
L10	86.54±2.79 ^b	-0.56
L15	89.51±1.17 ^{ab}	0.37
L20	92.71±2.14 ^a	0.48
相关性	0.90* ($P<0.05$)	

[†] 字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

3 结论

为构建循环卤煮牛肉的风味强度模型,对不同卤煮次数卤汤制作的卤牛肉中的挥发性风味物质进行了测定,共检测出 64 种风味物质,其中醛类物质相对含量最高,醇、酯、酮、酸、烃类物质次之。根据风味物质的相对气味活度值所处范围分析循环卤煮牛肉的关键性风味物质,其中正己醛、十一醛、壬醛、正己醇、3-甲基戊烷、桉叶油醇、茴香脑等为循环卤煮牛肉的关键性风味物质。同时采用主成分分析法对具有一定贡献的风味物质进行分析,构建了循环卤煮牛肉特征性风味强度评价模型为 $F = (0.52F_1 + 0.26F_2 + 0.13F_3)/0.91$,且与传统感官评价结果具有显著相关性,说明利用主成分分析法构建的循环卤煮牛肉评价模型适用性较强,对后续感官评价结合仪器指标评价风味强度具有一定的参考价值。但由于影响牛肉特征性风味的因素较多,如牛肉的新鲜程度、牛肉卤煮次数的梯度设置、卤汤的品质问题等,后续可进一步细分梯度来提高循环卤煮牛肉风味评价模型的精确性。

参考文献

[1] 杜超. 反复炖煮对鸡肉和鸡汤风味品质的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2020: 2-3.
DU C. Effect of repeated stewing on flavor quality of chicken and chicken soup[D]. Jinzhou: Bohai University, 2020: 2-3.
[2] 唐春红, 李海, 李侠, 等. 反复卤煮对老汤品质的影响研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(5): 187-192.
TANG C H, LI H, LI X, et al. Effect of repeated marination and cooking on quality of marinades [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(5): 187-192.
[3] 臧明伍, 张凯华, 王守伟, 等. 基于 SPME-GC-O-MS 的清真酱牛肉加工过程中挥发性风味成分变化分析[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 117-121.
ZANG M W, ZHANG K H, WANG S W, et al. Changes in volatile flavor components during the processing of islamic spiced beef analyzed by solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (SPME-GC-O-MS) [J]. Food Science, 2016, 37(12): 117-121.
[4] 李素, 周慧敏, 赵冰, 等. 卤汤牛肉贮藏过程中挥发性风味物质分析[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 203-209.
LI S, ZHOU H M, ZHAO B, et al. Analysis of volatile flavor compounds in stewed beef with broth during storage[J]. Food Science, 2020, 41(18): 203-209.
[5] 李娟, 韩东, 米思, 等. 北京地区酱卤牛肉中挥发性风味物质剖面分析[J]. 核农学报, 2020, 34(1): 94-103.
LI J, HAN D, MI S, et al. Profile analysis of volatile flavor compounds in pickled beef in Beijing[J]. Journal of Nuclear Agricultural

- Sciences, 2020, 34(1): 94-103.
- [6] LEGAKO J F, DINH T N, MILLER M F, et al. Effects of USDA beef quality grade and cooking on fatty acid composition of neutral and polar lipid fractions[J]. Meat Science, 2015, 100: 246-255.
- [7] 钱祥羽. 扬州盐水鹅品质评价模型的建立及加工工艺优化[D]. 扬州: 扬州大学, 2018: 28-29.
- QIAN X Y. Establishment of quality evaluation model and optimization of processing technology of Yangzhou salted goose[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018: 28-29.
- [8] 王旭, 龚媛, 张同刚, 等. 基于主成分分析法羊肉火腿香气质量评价模型的构建[J]. 食品工业科技, 2015, 36(21): 122-127.
- WANG X, GONG Y, ZHANG T G, et al. Modeling for aroma quality evaluation of mutton ham based on principal component analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(21): 122-127.
- [9] 张雪波, 肖世青, 杜先锋, 等. 基于主成分分析法的安溪铁观音香气质量评价模型的构建[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 225-230.
- ZHANG X B, XIAO S Q, DU X F, et al. Modeling for aroma quality evaluation of Anxi Tieguanyin tea based on principal component analysis[J]. Food Science, 2012, 33(22): 225-230.
- [10] ZHOU X X, CHONG Y Q, DING Y T, et al. Determination of the effects of different washing processes on aroma characteristics in silver carp mince by MMSE-GC-MS, e-nose and sensory evaluation[J]. Food Chemistry, 2016, 207(19): 205-213.
- [11] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 金华火腿主体风味成分及其确定方法[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(2): 173-176.
- LIU D Y, ZHOU G H, XU X L, et al. Study on key odor compounds of Jinhua ham[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2009, 32(2): 173-176.
- [12] TRAORE S, AUBRY L, GATELLIER P, et al. Effect of heat treatment on protein oxidation in pig meat[J]. Meat Science, 2012, 91(1): 14-21.
- [13] LU B, MARIA D, CARLES I, et al. Low intramuscular fat (but high in PUFA) content in cooked cured pork ham decreased Maillard reaction volatiles and pleasing aroma attributes[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 76-82.
- [14] JAYASENA D D, JUNG S, KIM H Joo, et al. Taste-active compound levels in Korean native chicken meat: The effects of bird age and the cooking process[J]. Poultry Science, 2015, 94(8): 1964-1972.
- [15] 石华治, 王娟, 刘玉平, 等. 潮汕牛肉丸煮制前后关键性香气成分对比分析[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(5): 44-50.
- SHI H Z, WANG J, LIU Y P, et al. Comparative analysis of key odorants in Chaoshan beef balls before and after boiling[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(5): 44-50.
- [16] VERONICA F, JESUS V, DAVID M, et al. Lipid and protein oxidation and sensory properties of vacuum-packaged dry-cured ham subjected to high hydrostatic pressure[J]. Meat Science, 2010, 85(3): 506-514.
- [17] WANG J Z, DONG X B, YUE J Y, et al. Preparation of substrate for flavorant from chicken bone residue with hot-pressure process[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(3): C578-C586.
- [18] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 20-28.
- SUN B G. Food flavoring[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 20-28.
- [19] 张锦程, 余估, 麻成金, 等. GC-MS 结合 ROAV 分析评价加工工艺对藤茶香气成分的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 20-25, 31.
- ZHANG J C, YU J, MA C J, et al. Analysis of volatile aroma components of Ampelopsis grosseddata tea with different processing technology based on GC-MS combined with ROAV[J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 20-25, 31.
- [20] 唐翠娥, 潘思轶, 曹婷, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析不同口味精武鸭脖的香气成分[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 186-189.
- TANG C E, PAN S Y, CAO T, et al. Analysis of aroma components in Jingwuduck neck with different flavors using solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2013, 34(4): 186-189.
- [21] 邵俊锋, 李波, 陆炀, 等. 基于主成分分析法的盐水鹅老卤风味强度评价模型的构建[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(14): 262-268.
- SHAO J F, LI B, LU Y, et al. Construction of evaluation model for flavor intensity of salted goose aged brine based on principal component analysis[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(14): 262-268.
- [22] 谢伟, 刘登勇, 徐幸莲, 等. 不同卤水复卤对盐水鸭风味的影响[J]. 江苏农业学报, 2010, 26(3): 664-666.
- XIE W, LIU D Y, XU X L, et al. Effect of brining on flavor of water boiled salted duck[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2010, 26(3): 664-666.
- [23] 王振东, 王彦清, 周瑞铮, 等. 基于主成分分析法的羊肉特征性风味强度评价模型的构建[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 162-168.
- WANG Z D, WANG Y Q, ZHOU R Z, et al. Construction of evaluation model for characteristic flavor intensity of lamb meat based on principal component analysis[J]. Food Science, 2017, 38(22): 162-168.